Ueber

Einwirkung von Thionylchlorid

auf

aromatische Amidosäureester.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Alfred Herre

aus Dessau.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **Töhl.**

Meiner lieben Mutter

in tiefer Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0074

Einleitung.

Die ersten Versuche, Thionylchlorid auf Amidoverbindungen einwirken zu lassen, sind von Schiff[1] im Jahre 1857 ausgeführt. Er untersuchte die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin und erhielt, wie er beschreibt, eine feste, leicht zersetzbare Verbindung, welche er für ein Analogon des Thionylamids

$$SO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

hielt.

Im Jahre 1878 wurde von Böttinger[2] dieselbe Reaction ausgeführt; er löste Anilin in Benzol und setzte eine gleich grosse Menge Thionylchlorid in der Kälte hinzu. Den festen Körper, welcher sich ausgeschieden hatte, erkannte er als salzsaures Anilin; ausserdem erhielt er beim Abdunsten des Benzols ein dunkles Oel von stechendem Geruch, das mit Wasser Schwefeldioxyd entwickelte und das er für Chlorschwefel hielt. Nähere Angaben finden wir an dieser Stelle nicht. Es unterliegt aber wohl kaum einem Zweifel, dass er die von A. Michaelis später beschriebene Thionylverbindung

$$C_6H_5.N:SO$$

unter den Händen gehabt hatte.

[1] Annal. d. Chem. 102, 111.

[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, 1407.

Im Jahre 1889 untersuchte Michaelis[1] die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin; bei diesen Versuchen gelang es, die Thionylgruppe [SO] in die Amidogruppe einzuführen, so dass eine Verbindung von der Formel:

$$C_6H_5 . HN : N : SO,$$

das Thionylphenylhydrazon, entstand. Später wiesen Michaelis und Ruhl[2] nach, dass sich in gleicher Weise alle primären sowie alle α-substituirten secundären Hydrazine verhalten.

In Folge dieses interessanten Resultates wurde von Michaelis und dessen Schülern auch die Einwirkung des Thionylchlorides auf aromatische Amine untersucht.

Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

1. Ein tertiäres Amin, wie z. B. Dimethylanilin, liefert Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfosäurechlorid.

2. Secundäre Amine liefern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Thionylverbindungen, deren Constitution z. B. ist:

$$SO < \begin{matrix} C_6H_4 . NH . CH_3 \\ C_6H_4 . NH . CH_3 \end{matrix}.$$

3. Primäre Amine verhalten sich genau wie das Phenylhydrazin, es tritt die Thionylgruppe an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Amidogruppe, es entstehen die sog. Thionylamine.

Letztere Classe von Verbindungen wurde nun von Michaelis und seinen Schülern im Laufe der letzten Jahre ausgedehnten Untersuchungen unterworfen, welche zu folgenden Endergebnissen führten:

a) Die primären Amine der aliphatischen Reihe liefern in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid Thionylamine, z. B.:

$$SOCl_2 + 3\ C_2H_5 . NH_2 = C_2H_5 . N : SO + 2\ C_2H_5 . NH_2 . HCl.$$

b) Die aromatischen Amine verhalten sich ganz analog, es können auch die salzsauren Salze verwandt werden, z. B.:

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + SOCl_2 = C_6H_5 . N : SO + 3\ HCl.$$

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22, 2228 und 24, 763.

[2] Ann. d. Chem. 270, 114.

Wie die einfachen Amine verhalten sich auch die höheren Homologen und die meisten Substitutionsproducte, z. B. sind folgende Thionylverbindungen dargestellt:

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ N:SO\ (2)\end{cases} = \text{Thionyl-o-bromanilin.}$$

$$C_6H\begin{cases}Br_4\\ N:SO\end{cases} = \text{Thionyltetrabromanilin.}$$

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\ Fl\\ N:SO\end{cases} = \text{Thionylfluorxylidin.}$$

$$C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\ NO_2\\ N:SO\end{cases} = \text{Thionylmononitromesidin.}$$

$$C_6\begin{cases}(CH_3)_3\\ (NO_2)_2\\ N:SO\end{cases} = \text{Thionyldinitromesidin.}$$

c. p- und m-Phenylendiamin liefern Thionylverbindungen von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}N:SO\\ N:SO.\end{cases}$$

Nur das o-Phenylendiamin verhält sich anders, indem es das Piazthiol bildet:

$$C_6H_4\begin{cases}N\\ N\end{cases}S.$$

d) Benzidin, Amidostilben, Amidoazobenzol, Diamidoazobenzol reagiren wie einfache Amine, z. B.:

$$C_6H_5.N:N.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + 2\,SOCl_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3\begin{cases}N.SO\\ N.SO.\end{cases}$$

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis stellte ich mir nun die Aufgabe, eine besondere Classe von substituirten primären Aminen, die aromatischen Amidosäureester, einer Untersuchung in Bezug auf ihr Verhalten gegen Thionylchlorid zu unterziehen.

Von Siebert[1] ist nämlich gezeigt worden, dass Thionylchlorid mit der freien Amidobenzoesäure keine Thionylverbindung zu bilden vermag, sondern wasserentziehend wirkt. Wird dagegen das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch ein Alkyl ersetzt, also wendet man einen Amidobenzoesäureester an, so tritt wieder die Thionylgruppe ein, es werden wohl charakterisirte Thionylamine erhalten.

Ganz Analoges ist von Haegele[2] bei den Amidophenolen gefunden worden.

Es kann also daraus der Schluss gezogen werden, dass eine freie Hydroxylgruppe im Molekül des primären Amins vermöge der sauren Eigenschaft derselben die Bildung eines Thionylamins verhindert.

Auf Grund dieser Untersuchungen von Siebert und Haegele unterzog ich nun verschiedene Arten von aromatischen Amidoestern der Einwirkung von Thionylchlorid. Es zeigte sich dabei, dass die Amidosäureester, welcher Art sie auch sein mögen, sich ganz analog den einfachen primären Aminen verhalten, wie sich aus folgender kurzen Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ergiebt:

1. p-Amidozimmtsäureester liefern Thionylverbindungen, also verhalten sich ganz wie die ungesättigten Amine.

Nur in den o-Amidozimmtsäureester tritt die Thionylgruppe nicht ein, da er sehr leicht Alkohol abspaltet und in das Laktim der o-Amidozimmtsäure übergeht.

2. Nitroamidobenzoesäureester bilden Thionylamine, entsprechend den Nitranilinen.

3. Amidotoluylsäureester verhalten sich ganz analog den Toluidinen. Es zeigt sich auch hier, dass durch Eintritt eines Alkyls in den Kern des aromatischen Amins die Beständigkeit der Thionylverbindung wesentlich vermehrt wird.

---

[1] Siebert, Inaug.-Dissertation, Rostock 1893.

[2] Haegele, Inaug.-Dissertation, Rostock 1893.

4. Amidosalicylsäureester liefern keine Thionylverbindungen, da eine freie Hydroxylgruppe im Molekül vorhanden ist.

5. Dagegen bilden die Amidoanissäureester wieder Thionylverbindungen, also reagiren wie Anisidin und Phenitidin.

Experimenteller Theil.

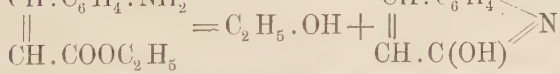
Thionylchlorid und o-Amidozimmtsäureester.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des o-Amidozimmtsäureesters diente technische o-Nitrozimmtsäure. Nach der Methode von Gabriel[1] wurde die Nitrosäure in Ammoniak gelöst, in eine mit Ammoniak übersättigte, siedendheisse Lösung von 9 Theilen kryst. Eisenvitriol gegossen, etwas erwärmt, filtrirt, das Filtrat eingeengt und mit Salzsäure gefüllt. Die so erhaltene o-Amidozimmtsäure zeigte den Schmelzpunkt 159°.

Die Amidosäure wurde nun in der zur Lösung gerade hinreichender Menge Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einige Zeit erwärmt und ein starker Strom Salzsäuregas eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Amidoesters aus. Aus dem Salz wird durch essigsaures Natrium der Ester in Freiheit gesetzt, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 77—78° besitzt; es entspricht dies den Angaben von Friedländer und Weinberg[2] über diesen Ester.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 2294.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 1422.

15 g reiner o-Amidozimmtsäureäthylester wurden in 100 g wasserfreiem Benzol gelöst und mit 9 g Thionylchlorid versetzt. In der Kälte trat kaum Reaction ein. Die Masse wurde alsdann am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade gekocht. Unter starker Entwicklung von Salzsäuregas, das mit schwefliger Säure vermischt schien, schied sich salzsaures Salz ab, das aber bei längerem Kochen wieder in Lösung ging, ohne dass sich jedoch noch weiter Dämpfe entwickelten; es währte dies ungefähr 12 Stunden. Aus der Lösung wurde das Benzol und noch vorhandenes Thionylchlorid abdestillirt. Als Rückstand hinterblieben schöne, gelbe Prismen, die, abgepresst und getrocknet, den Schmelzpunkt 199° zeigten. Schwefel war darin nicht nachweisbar, ein Thionylkörper war demnach nicht entstanden. In heissem Wasser waren die Krystalle löslich und schieden sich in asbestähnlichen Fäden beim Erkalten wieder ab. Aus dieser Eigenschaft, ferner daraus, dass der Körper in Alkalien löslich war, durch Überschuss von Alkali aber die entstandenen Salze in silberglänzenden Blättchen wieder gefällt wurden, konnte geschlossen werden, das Karbostyril, das Laktim der o-Amidozimmtsäure, entstanden war, welches nach den Angaben von Friedländer und Ostermaier[1], ferner von Tiemann und Oppermann[2] obige Eigenschaften zeigt. Die Reaction beruht demnach nur auf einer Alkoholabspaltung:



Es konnte übrigens der Eintritt dieser Reaction vorausgesehen werden, da durch Einwirkung von Salzsäure auf o-Amidozimmtsäureester sehr leicht diese Laktimbildung vor sich geht.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, 1916.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, 2070.

Ein weiterer Versuch wurde mit der o-Amidozimmtsäure angestellt und zwar unter Anwendung ganz analoger Mengenverhältnisse. Auch hier war das Reactionsproduct α-Oxychinolin.

Thionylchlorid und p-Amidozimmtsäureester.

Die Darstellung der p-Amidozimmtsäure geschah nach Gabriel[1] in ganz analoger Weise wie die der o-Amidozimmtsäure. Nur darf hier das Filtrat von der Reductionsmasse nicht eingeengt werden. Die Fällung der Säure geschieht am besten mit Essigsäure. Die erhaltene Amidosäure schmolz bei 176°. Sie wurde, wie oben, in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und Salzsäuregas eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz des Esters in langen, büschelförmig zusammengeordneten Nadeln ab. Durch Einengen kann man noch grössere Mengen Salz gewinnen.

0,2259 g salzsaures Salz ergaben 0,1402 g AgCl.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$CH.C_6H_4.NH_2.HCl$ $\|\|$ $CH.COOC_2H_5$	: 15,60% Cl.	15,34% Cl.

Zur Darstellung des Esters wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und etwas Natriumacetat hinzugesetzt. Es schied sich der Ester als dunkles Oel ab, das beim Schütteln zu Krystalldrusen erstarrte. Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2386 g Substanz ergaben 15,8 cbcm Stickstoff bei 24° und 757 mm Druck.

0,2143 g Substanz gaben 0,5464 g CO_2.
„ 0,1352 g H_2O.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 2299.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$CH.C_6H_4.NH_2$	7,33 % N,	7,38 % N,
:	69,11 % C,	69,45 % C,
$CH.COOC_2H_5$	6,81 % H.	7,01 % H.

Der p-Amidozimmtsäureäthylester bildet gelbe Nadeln und Prismen, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68—69°.

20 g reines, vollständig trocknes p-Amidozimmtsäureäthylesterchlorhydrat wurden mit der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols übergossen und 10,5 g, d. h. die theoretische Menge, Thionylchlorid hinzugefügt. In der Kälte trat keine Reaction ein. Es wurde daher die Masse auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt; unter starker Entwicklung von Salzsäuregas ging das Salz allmählich in Lösung. Das Erwärmen wurde so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung von Gas aufgehört hatte, was nach 20stündigem Erhitzen eintrat. Die erkaltete Lösung wurde filtrirt und vom Filtrat das Benzol durch Destillation aus dem Wasserbade im Vacuum entfernt. Es hinterblieb ein dunkles Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Es besass einen etwas stechenden Geruch. Beim Erwärmen mit Natronlauge trat Zersetzung ein unter Abscheidung des freien Esters; beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich Schwefeldioxyd. Es lag also offenbar ein Thionylkörper vor.

Zur Reinigung des Körpers wurde versucht, denselben zu destilliren. Bei gewöhnlichem Druck gelingt dies nicht, wohl aber bei einem Druck von 90—100 mm; es ging zwischen 235—240° ein gelbes Oel über, das bald zu schönen, gelbrothen Krystallen erstarrte. Die Reindarstellung gelingt jedoch ebensogut, wenn der Körper mit viel unter 45° siedendem Petroläther am Rückflusskühler erwärmt wird. Die gelbe Lösung wird filtrirt und im Vacuumexsiccator neben Paraffin der Petroläther ver-

dunstet. Es werden so schöne, oft sehr lange, gelbe Nadeln erhalten.

0,2476 g Substanz ergaben 13,3 cbcm Stickgas beim Verbrennen mit Bleichromat bei 24° und 765 mm Druck.

0,2341 g gaben 0,2289 g $BaSO_4$.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$CH.C_6H_4.N:SO$	5,91 % N	6,05 % N,
$\|\|$	:	
$CH.COOC_2H_5$	13,50 % S.	13,70 % S.

Der Thionyl-p-Amidozimmtsäureäthylester bildet also gelbe Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 59°. In Benzol und Aether ist er leicht löslich, schwer in Petroläther. Die Krystalle besitzen einen aromatischen, zugleich aber stechenden Geruch. Bei längerem Stehen an der Luft zersetzen sie sich leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. In kaltem Wasser lösen sie sich nach einiger Zeit zum schwefligsauren Salz des Amidoesters auf, durch heisses Wasser werden sie unter Entwicklung von schwefliger Säure lebhaft zersetzt. Von Alkalien wird die Verbindung, wie schon erwähnt, in schwefligsaures Salz und den Ester zerlegt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH.C_6H_4.N:SO \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} + 2NaOH = \begin{matrix} CH.C_6H_4.NH_2 \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} + Na_2SO_3.$$

Thyionylchlorid und m-Nitro-m-Amidobenzoesäureester.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der m-Nitro-m-Amidobenzoesäureester wurde die Dinitrobenzoesäure verwandt. Erhalten wurde dieselbe nach den Angaben von Hübner[1], indem 20 g Benzoesäure, in 200 g conc. Schwefelsäure gelöst, 1/3 des Volumens rauch. Salpetersäure hinzugesetzt und 4—5 Stunden erwärmt wurde.

Aus der erkalteten Lösung wurde die Säure mit dem doppelten Volumen Wasser gefällt. Sie zeigte den Schmelzpunkt 205 °.

1. Einwirkung auf den m-Nitro-m-Amidobenzoesäureäthylester.

Zur Darstellung dieses Esters wurde die Dinitrobenzoesäure in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, während ein starker Strom Salzsäure eingeleitet wurde. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem feinnadeligen Krystallbrei. Abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt, erhielt ich den Nitroester vom Schmelzpunkt 94 °, wie er von Hübner[2] angegeben wird.

Um den Dinitrobenzoesäureäthylester in den Nitroamidobenzoesäureester überzuführen, wurde zu der heissen alkoholischen Lösung des Esters conc. Ammoniaklösung gesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus der dunkelrothen Lösung fällt alsdann der Amidoester durch Wasser aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der m-Nitro-m-Amidobenzoesäureäthylester schöne, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 155 °.

15 g dieses Esters wurden in ca. 150 g Benzol gelöst und 8 g Thionylchlorid hinzugesetzt. In der Kälte konnte keine Einwirkung bemerkt werden, jedoch trat eine heftige Reaction ein, als die Lösung erwärmt wurde. Eine Abscheidung von salzsaurem Salz fand nicht statt. Nach Verlauf von 2—3 Stunden hörte die Entwicklung von Salzsäuregas auf, es wurde daher der Versuch unterbrochen. Die tief dunkelrothe Lösung wurde filtrirt und

[1] Annal. d. Chem. 222, 72.
[2] Annal. d. Chem. 222, 81.

daraus das Benzol und überschüssige Thionylchlorid durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt. Es hinterblieb ein dunkel gefärbtes Oel. Da dasselbe durch Destillation nicht zu reinigen war, indem es sich beim Erhitzen auch unter einem Druck von 70—80 mm zersetzte, wurde es mit ganz niedrig siedendem Petroläther am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Von der filtrirten gelben Lösung wurde der Petroläther wieder abdestillirt. Es blieb jetzt im Destillirkolben ein klares gelbes Oel zurück, das sofort zu einer gelben Krystallmasse erstarrte. Mit Natronlauge erwärmt, trat Zersetzung ein unter Abscheidung des freien Esters; beim Zusatz von verd. Schwefelsäure entwickelte sich schweflige Säure. Das Reactionsproduct war also zweifellos eine Thionylverbindung, wie auch die Schwefelbestimmung bestätigte.

0,2456 g Substanz ergaben 0,2184 g $BaSO_4$.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
C_6H_3 < $CO\,OC_2H_5$ (1)		12,22 % S.
	NO_2 (3) : 12,50 % S.	
	$N:SO$ (5)	

Aus niedrig siedendem Petroläther krystallisirt, bildet diese Thionylverbindung gelbe, glänzende Blättchen, die sich aber an der Luft bald zersetzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Sie löst sich leicht in Benzol und Aether, aber nur sehr schwer in Petroläther. In warmem Wasser schmilzt die Verbindung zu einem dicken, gelben Oel und zersetzt sich dann unter Entwicklung von schwefliger Säure. Der Schmelzpunkt liegt bei 48—49 °.

2. Einwirkung auf den m-Nitro-m-Amidobenzoesäuremethylester.

20 g Dinitrobenzoesäure wurden in 100 g Methylalkohol gelöst und ganz analog wie bei der Darstellung des entsprechenden Aethylesters behandelt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung krystallinisch. Aus Alkohol um-

krystallisirt, bildet der Dinitrobenzoesäuremethylester grosse, farblose Prismen und Blättchen, welche den Schmelzpunkt 112° zeigen. In kaltem Alkohol löst er sich schwer, leicht in heissem; in heissem Wasser ist er ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in langen seidenglänzenden Nadeln.

0,2342 g Substanz ergaben 24,7 cbcm Stickstoff bei 17° und 757 mm Druck.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3(COOCH_3)(1)(NO_2)(3)(NO_2)(5)$	12,39 % N.	12,21 % N.

Die Reduction des Dinitrobenzoesäuremethylesters wurde in ganz derselben Weise ausgeführt wie beim Aethylester. Aus der dunkelrothen Lösung wird der Nitroamidoester durch Wasser gefällt. Diese Fällung, aus alkoholischer Lösung mehrere Male wiederholt, ergiebt den Ester vollständig rein. In Form dicker Prismen erhält man den Ester durch Krystallisation aus möglichst wenig heissem Alkohol. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 160°. In Alkohol sind dieselben sehr leicht löslich, ebenso in Aether, etwas schwerer in Benzol. In heissem Wasser löst sich der Ester wenig und krystallisirt daraus in langen, gelben Nadeln. In Petroläther ist er unlöslich, so dass er damit aus der alkoholischen oder benzolischen Lösung ausgefällt werden kann.

0,1968 g Substanz ergaben 23,7 cbcm Stickstoff bei 14° und 759,5 mm Druck.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3(COOCH_3)(1)(NO_2)(3)(NH_2)(5)$	14,28 % N.	14,17 % N.

10 g des m-Nitro-m-Amidobenzoesäuremethylesters wurden in 80 g Benzol gelöst und 1 Molekül Thionylchlorid [ca. 6 g] hinzugesetzt. Die Reaction verlief ganz analog wie beim Aethylester. Auch hier war eine Abscheidung von salzsaurem Salz nicht zu bemerken. Nachdem das

Benzol und noch vorhandenes Thionylchlorid aus dem Wasserbade abdestillirt waren, hinterblieb ein dickes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Es konnte daher durch Umkrystallisiren aus ganz niedrig siedendem Petroläther, in dem der Körper sehr schwer löslich ist, gereinigt werden. Die allgemeinen Thionylreactionen zeigte der Körper ebenfalls. Auch eine Schwefelbestimmung bestätigte, dass ein Thionylkörper entstanden war.

0,2013 g Substanz ergaben 0,1907 g $BaSo_4$.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\NO^2\\N:SO\end{cases}$	:13,22 % S.	13,01 % S.

Der Thionyl-m-Nitro-m-Amidobenzoesäuremethylester bildet, aus Petroläther krystallisirt, kleine gelbe Krystalldrusen, welche bei 55—56° schmelzen. Wie die entsprechende Thionylverbindung des Aethylesters ist er leicht löslich in Aether und Benzol, schwer jedoch in Petroläther. Mit Wasser erwärmt, zersetzt er sich sehr leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Auch beim Stehen mit kaltem Wasser tritt dieselbe Zersetzung ein unter Abscheidung des freien Esters. Durch Einwirkung von Alkalien entsteht schwefligsaures Salz und der freie Ester.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Nitroamidobenzoesäureester ist besonders dadurch von Interesse, dass dieselben in Folge des Eintritts der Nitrogruppe in den an und für sich schon schwach basischen Amidobenzoesäureester keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, also auch nicht mehr fähig sind, ein salzsaures Salz zu bilden. Dass dadurch aber der Eintritt der Thionylgruppe in den Amidorest nicht erschwert wird, zeigt diese Reaction. Aehnliches ist schon früher beim Tribrom- und Tetrabrom-anilin von Michaelis und Hümme[1] gezeigt worden.

Thionylchlorid und p-Amidotoluylsäureester.

Die p-Nitrotoluylsäure wurde nach Beilstein und Kreusler[2] dargestellt, indem 20 g as-m-Nitroxylol, 40 g Kaliumbichromat und 55 g conc. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mehrere Stunden erhitzt wurden. Die ausgeschiedene dunkle Masse wurde mit Soda behandelt und durch Destillation mit Wasserdampf vom unangriffenen Nitroxylol befreit. Aus der so erhaltenen Lösung des Natriumsalzes erhält man die freie Säure durch Fällen mit Salzsäure. Durch Bildung des Kalksalzes wurde dieselbe gereinigt. Die erhaltene Säure hatte, den Angaben entsprechend, den Schmelzpunkt 211°.

1. Einwirkung auf den p-Amidotoluylsäureäthylester.

Der p-Nitrotoluylsäureäthylester ist von Beilstein[3] dargestellt, durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse alkoholische Lösung der Nitrosäure. Er wurde nach dieser Methode erhalten. Mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dieser Ester centimeterlange, weisse Nadeln, welche den Schmelzpunkt 55° zeigen.

Ein Versuch zur Reduction des Nitroesters ist ebenfalls von Beilstein[4] mit Hülfe von Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung ausgeführt, jedoch war nach dieser Methode nicht der Amidoester, sondern salzsaure Amidotoluylsäure erhalten worden.

Die Reduction des Nitroesters gelingt nun ausgezeichnet, wenn der Ester in Alkohol gelöst, etwas conc. Ammoniaklösung hinzugesetzt und so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, bis die Lösung vollständig

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, 754.
[2] Annal. d. Chem. 144, 168.
[3] Annal. d. Chem. 144, 174.
[4] Annal. d. Chem. 144, 180.

dunkelroth gefärbt ist. Alsdann ist die Reaction beendet. Wird jetzt die Lösung mit Wasser verdünnt, so krystallisirt bald der Ester in weissen Nadeln aus. Die Analyse des durch Krystallisation aus Alkohol gereinigten Körpers zeigte, dass der Amidoester entstanden war.

0,2471 g Substanz gaben bei 11,5° und 765 mm Druck 16,2 cbcm Stickstoff.

0,1711 g gaben 0,4201 g CO_2.
„ 0,1169 g H_2O.

	Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
C_6H_3 — $COOC_2H_5$	(1)	7,77 % N,	7,83 % N,
C_6H_3 — CH_3	(3) :	67,04 % C,	66,95 % C,
C_6H_3 — NH_2	(4)	7,65 % H.	7,59 % H.

Der p-Amidotoluylsäureäthylester bildet, aus wenig verdünntem heissen Alkohol krystallisirt, feine Nädelchen; aus Aether erhält man ihn bei ganz langsamem Verdunsten in langen farblosen Nadeln. In heissem Wasser ist er etwas löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 79°. Mit Säuren bildet er Salze, so z. B. erhält man das salzsaure Salz, wenn man in die concentrirte alkoholische Lösung des Esters Salzsäuregas einleitet. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, schwer dagegen in conc. Salzsäure.

10 g reiner trockner Amidotoluylsäureäthylester wurden in 80 g Benzol gelöst und 1 Molekül, d. h. ca. 7 g, Thionylchlorid hinzugesetzt. Schon in der Kälte trat heftige Reaction ein unter Abscheidung von viel salzsaurem Salz und Entwicklung von Salzsäuregas. Beim Erwärmen löste das Salz sich allmählich wieder auf. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde das Benzol im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieb ein dickes dunkel gefärbtes Oel, welches, da es sich auch im Vacuum bei 50 mm Druck nicht unzersetzt destilliren liess, in unter 45° siedendem Petroläther gelöst wurde. Beim Abdestilliren desselben blieb ein klares gelbes Oel zurück, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrte. In

der Kältemischung krystallisirte es aber sofort. Die Krystalle wurden auf einem kalten Thonscherben vollständig von der Mutterlauge befreit und der so gereinigte, bei sehr niedriger Temperatur schon schmelzende Körper als Oel analysirt.

0,1851 g Substanz ergaben 0,1901 g $BaSO_4$.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
C_6H_3 (1) $COOC_2H_5$, (3) CH_3, (4) NSO	14,23 % S.	14,11 % S.

Der Thionylamidotoluylsäureäthylester bildet gelbe Krystalldrusen; er schmilzt bei 14—15°, ist also bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Im Benzol, Aether, Petroläther ist er leicht löslich. In kaltem Wasser löst es sich allmählich zum schwefligsauren Salz des Amidotoluylsäureesters auf. Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt er sich in den freien Ester und Schwefeldioxyd. Durch Kochen mit Alkalien entsteht, wie allgemein, schwefligsaures Salz und der freie Ester.

2. Einwirkung auf den p-Amidotoluylsäuremethylester.

Zur Darstellung des Nitrotoluylsäuremethylesters wurde in die heisse methylalkoholische Lösung der Nitrosäure Salzsäuregas eingeleitet. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem aus langen feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Aus dem Filtrat kann der Rest durch Fällen mit Wasser erhalten werden. Eine Analyse des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Körpers zeigte, dass der Nitrotoluylsäuremethylester entstanden war.

0,1412 g Substanz gaben 8,4 cbcm Stickstoff bei 13° und 761 mm Druck.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
C_6H_3 (1) $COOCH_3$, (3) CH_3, (4) NO_2	7,18 % N.	7,05 % N.

Der Nitromethylester bildet feine weisse, seidenglänzende Nadeln, welche bei 72° schmelzen. In kaltem Alkohol ist er ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. In Aether und Benzol löst er sich leicht. Auch in heissem Wasser ist er etwas löslich und krystallisirt daraus in sehr langen Nadeln.

Der Amidoester wurde aus diesem in ganz analoger Weise wie der entsprechende Aethylester dargestellt. Beim Verdünnen der mit Schwefelwasserstoff behandelten, alkoholisch-ammoniakalischen Lösung fällt nur wenig vom Ester aus. Nachdem jedoch etwas eingedampft war, krystallisirte der Ester in langen farblosen Nadeln aus.

0,2038 g Substanz gaben 14,9 cbcm Stickstoff bei 15° und 759,5 mm Druck.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3 \begin{cases} COOCH_3 & (1) \\ CH_3 & (3) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$	: 8,48 % N.	8,59 % N.

Der Amidotoluylsäuremethylester bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, in dem er etwas schwerer als der entsprechende Aethylester löslich ist, kleine weisse Prismen, die bei 115° schmelzen. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist er im übrigen der Aethylverbindung ganz analog.

5 g Amidotoluylsäuremethylester wurden in 40 g Benzol gelöst und ca. 4 g Thionylchlorid hinzugesetzt. Die Reaction verlief ganz analog der beim Aethylester. Nach dem Abdestilliren hinterblieb ein Oel, das aber sofort beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse erstarrte. Die unreinen Krystalle wurden in niedrig siedendem Petroläther gelöst und die Lösung im Exsiccator neben Paraffin der Verdunstung überlassen. Es blieben in der Krystallisationsschale schöne gelbe Blättchen und Prismen zurück, welche die allgemeinen Thionylreactionen zeigten. Eine Schwefelbestimmung besätigte, dass eine Thionylverbindung entstanden war.

0,2053 g Substanz gaben 0,2221 g $BaSO_4$.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\ (1)\\ CH_3\ (3)\\ N:SO\ (4)\end{cases}$	15,16 % S.	14,85 % S.

Der Thionyl-p-Amidotoluylsäuremethylester bildet kleine glänzend gelbe Blättchen und Prismen, die in Benzol, Aether, Petroläther sehr leicht löslich sind. Mit Alkalien zersetzt er sich in der gewohnten Weise. Gegen Wasser ist er sehr beständig und zersetzt sich mit demselben bei längerem Kochen erst vollständig. Er hält sich daher auch längere Zeit an der Luft, ohne sich zu zersetzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

Die Beständigkeit der Thionylverbindungen der Amidotoluylsäureester ist wieder ein Beleg dafür, dass durch Eintritt eines Alkyls in den Benzolkern eines primären, aromatischen Amins die Beständigkeit der Thionylverbindungen vergrössert wird, wie dies auch schon bei den Thionyltoluidinen und Thionylxylidinen nachgewiesen worden ist.

Thionylchlorid und as-m-Amidosalicylsäureester.

Die zu nachfolgenden Versuchen erforderliche as-m-Nitrosalicylsäure wurde erhalten nach den Angaben von Hübner[1]. Salicylsäure vom Schmelzpunkt 156° wurde in Eisessig gelöst, so dass die Lösung kalt gesättigt war. In dieselbe wurden die Dämpfe von scharf getrocknetem und gepulvertem Bleinitrat eingeleitet, das in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase zur Rothglut erhitzt wurde. Nachdem die Dämpfe nicht mehr absorbirt wurden, konnte die erkaltete Lösung mit Wasser gefällt werden.

[1] Annal. d. Chem. 195, 7.

Es fällt die Säure als dicker, weisser Niederschlag aus. Sie zeigt den Schmelzpunkt 228°, wie er von Hübner angegeben wird.

Der Nitrosalicylsäureäthylester ist nun von Hübner[1] erhalten durch Erhitzen des Silbersalzes der Nitrosalicylsäure mit Jodäthyl auf 100°. Er wurde jedoch im vorliegenden Fall erhalten durch Lösen der Säure in Alkohol, Erhitzen der Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler und Einleiten von Salzsäuregas. Es zeigte sich bei diesem Versuch, dass die Esterificirung der Nitrosalicylsäure nicht so leicht von Statten geht, wie es bei den meisten anderen Nitrosäuren der Fall ist, sondern dass hier längeres Einleiten und Erwärmen nöthig war. Aus der alkoholischen Lösung wurde dann der Ester mit Wasser gefällt. Mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte er den Schmelzpunkt 96°, während von Hübner 92—93° angegeben wird. Aus diesem Grunde wurde eine Controllanalyse ausgeführt.

0,2511 g Substanz gaben bei 13° und 769 mm Druck 14,2 cbcm Stickstoff.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}COOC_2H_5 & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (5)\end{cases}$	6,63 % N.	6,78 % N.

Der Nitrosalicylsäureäthylester bildet, wie er auch von Hübner beschrieben wird, zollange farblose Nadeln.

Es wurde nun versucht, den Nitroester nach der schon mehrere Male angewandten Methode durch Behandlung mit Schwefelammonium zu reduciren. Jedoch auch in der Wärme trat die gewünschte Reaction nicht ein. Es bildete sich vielmehr ein in Wasser löslicher Körper, welcher dicke gelbe Nadeln darstellte. Beim längeren Stehen gab derselbe Ammoniak ab, und es blieb der freie

[1] Annal. d. Chem. 195, 14.

Ester zurück. Es war also das erhaltene Product, da Schwefel nicht darin nachweisbar war, nichts anderes als das Ammonsalz des freien Esters von der Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}COOC_2H_5 & (1)\\ OH\,.\,NH_3 & (2)\\ NO_2 & (5)\end{cases}$$

Uebrigens stimmt die Thatsache, dass sich der m-Nitrosalicylsäureäthylester nicht durch Schwefelammon reduciren lässt, mit den Angaben von Schmitt[1] überein, welcher dieselben Versuche mit der freien Nitrosäure ausgeführt hat.

Zur Reduction des Nitroesters wurde nun Zinn und Salzsäure angewandt. Es wurde der Ester mit Salzsäure übergossen, wobei zweckmässig etwas Alkohol hinzugefügt werden kann, und 6 Theile Zinn hinzugesetzt. Die Masse wurde auf dem Wasserbade so lange mässig erwärmt, bis der Nitrosalicylsäureester vollständig in Lösung gegangen ist. Alsdann wird die Lösung filtrirt, mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde nun auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Beim Erkalten krystallisirten lange glänzende Nadeln aus, welche, wie eine ausgeführte Chlorbestimmung ergab, das salzsaure Salz des Amidosalicylsäureesters waren.

0,1751 g Substanz gaben 0,1131 g AgCl.

	Berechnet auf die Formel:	Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}COOC_2H_5 & (1)\\ OH & (2)\\ NH_2\,.\,HCl & (5)\end{cases}$	16,25 % Cl.	16,13 % Cl.

Berechnet auf das salzsaure Salz der Amidosäure, welches eventuell durch Verseifung hätte entstehen können:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\ OH\\ NH_2\,.\,HCl\end{cases} \quad : 18{,}7\ \%\ Cl.$$

[1] Zeitschrift f. Chemie, J. 1864, 321.

Aus dem salzsauren Salz kann der freie Ester gewonnen werden, indem man die wässrige Lösung mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat versetzt. Es scheidet sich alsdann der Ester als etwas dunkel gefärbter Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nädelchen bildet, die sich an der Luft jedoch leicht dunkel färben.

0.2567 g Substanz gaben bei 13° und 769 mm Druck 17 cbcm Stickstoff.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}COOC_2H_5\ (1)\\OH\ (2)\\NH_2\ (5)\end{cases}$	7,73 % N.	7,90 % N.

Der Schmelzpunkt des as-m-Amidosalicylsäureäthylesters liegt bei 145°. In Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich, fast unlöslich in Petroläther. Mit Säuren bildet er, wie schon erwähnt, Salze. Durch starke Säuren wird er leicht verseift. Der Ester verhält sich ganz so wie das entsprechende Amidophenol; er ist unlöslich in Sodalösung, etwas löslich in verdünntem Ammoniak, leichter in Alkalien. Beim starken Erhitzen verkohlt er.

10 g Amidosalicylsäureäthylesterchlorhydrat wurden mit der 10-fachen Menge Benzol übergossen und die berechnete Menge, d. h. ca. 6 g, Thionylchlorid hinzugesetzt. In der Kälte trat natürlich keine Reaction ein, wohl aber beim Erwärmen. Nach achtstündigem Erhitzen hatte sich ein grosser Theil des Salzes gelöst. Die Lösung selbst hatte eine dunkle Farbe angenommen. Nach dem Abdestilliren des Benzols im Vacuum hinterblieb eine dunkle, harzige Masse, welche, da sie in Petroläther vollständig unlöslich war, mit demselben gewaschen wurde. Es wurde so ein rothbraunes Pulver erhalten, das in Aether und Alkohol nur schwierig löslich war. Schwefel war darin nachweissbar, es zersetzte sich jedoch nicht beim Kochen mit

Wasser in den freien Ester und Schwefeldioxyd. Auch mit Alkalien gekocht, schien sich das erhaltene Product nicht zu zersetzen, wenigstens entwickelte sich nicht beim Zusatz von verd. Schwefelsäure Schwefeldioxyd. Es war also offenbar nicht die Thionylverbindung des Amidosalicylsäureesters erhalten worden.

Um das Reactionsproduct nun weiter zu untersuchen, wurde versucht, es krystallinisch zu erhalten. Durch Lösen in Aether und Alkohol und Verdunsten desselben konnte kein zur weiteren Untersuchung einladender Körper erhalten werden, sondern als Rückstand hinterblieb immer jenes schwefelhaltige braune Pulver. Auch durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Petroläther konnte kein krystallinischer Niederschlag erhalten werden.

Ein weiterer Versuch wurde nun angestellt mit dem freien Amidoester. 5 g Ester wurden in 30 g Benzol gelöst und 3,5 g Thionylchlorid hinzugesetzt. In der Kälte trat eine ganz geringe Reaction ein unter Abscheidung von wenig salzsaurem Salz; beim Erwärmen schieden sich grössere Mengen davon aus, die sich aber bei fortgesetztem Erhitzen wieder auflösten. Entwicklung von Salzsäuregas war deutlich wahrzunehmen. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Benzols und Thionylchlorides hinterblieb jedoch eben jener Rückstand, wie beim ersten Versuch. Er zeigte auch ganz dieselben Eigenschaften. Ein Versuch, das Reactionsproduct aus Eisessig, in dem es mit rother Farbe löslich ist, krystallinisch zu erhalten, misslang ebenfalls. In Anilin löst sich der Körper mit schön dunkelrother Farbe auf. Beim Erhitzen zersetzte sich derselbe unter Schwärzung, wobei ein stechender, an Schwefeldioxyd erinnernder Geruch auftritt.

Aus den beiden beschriebenen Versuchen geht wohl mit genügender Sicherheit hervor, dass die Amidosalicylsäureester nicht im Stande sind, Thionylverbindungen zu bilden. Es wird dieses Verhalten bedingt durch die Anwesenheit der freien Hydroxylgruppe, wie schon von

Michaelis und Hägele[1] bei den Amidophenolen nachgewiesen worden ist. Uebrigens sind bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidophenole ganz ähnliche Producte erhalten worden wie in den vorliegenden Versuchen.

Thionylchlorid und m-Amidoanissäureester.

Die m-Nitroanissäure, welche zur Darstellung des Amidoanissäureesters verwandt wurde, kann leicht nach den Angaben von Cahours[2] und Salkowski[3] erhalten werden, indem man in am Rückflusskühler erwärmte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 langsam Anisöl eintropfen lässt. Zum Nitriren von 30 g Anisöl genügten etwa 500 g Salpetersäure. Nach dem Eintropfen des Oeles wurde noch kurze Zeit zum Sieden erwärmt, und dann die Nitrosäure mit Wasser abgeschieden. Zur Reinigung wurde das Ammoniaksalz dargestellt, dieses umkrystallisirt, und daraus mit Salzsäure die freie Nitroanissäure vom Schmelzpunkt 187° gefüllt.

Der Nitroanissäureäthylester wurde erhalten durch Behandeln der Nitrosäure mit Alkohol und Salzsäuregas, wie schon mehrfach beschrieben. Den Angaben von Cahours[1] entsprechend, schmolz er bei 100° und bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, dicke gelbe Nadeln und Tafeln.

Aus dem Nitroester wurde der entsprechende Amidoester erhalten durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium. Er wurde jedoch nicht, wie Cahours[2] beschreibt, durch Eindampfen der Lösung isolirt, sondern einfacher durch Verdünnen mit Wasser. Es scheidet sich dann der m-Amidoaminsäureäthylester als Oel ab, das nach

---

[1] Annal. d. Chem. 274, 243.
[2] Annal. d. Chem. 41, 71.
[1] Annal. d. Chem. 163, 6.

mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu farblosen Krystallen erstarrt. Er kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Zur Controlle wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1925 g Substanz gaben 12,1 cbcm Stickstoff bei 12° und 758 mm Druck.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}CO\,OC_2H_5\ (1)\\O.CH_3\ (2)\\NH_2\ (5)\end{cases}$	7,18 % N.	7,42 % N.

15 g Amidoanissäureester wurden in 75 g Benzol gelöst und 9 g Thionylchlorid hinzugesetzt. Schon in der Kälte trat Reaction ein unter Abscheidung des salzsauren Salzes und Entweichen von Salzsäuregas. Beim Erwärmen löste sich das Salz allmählich wieder auf. Nach 3 Stunden war die Reaction beendigt. Nachdem das Benzol abdestillirt war, blieb ein dunkles Oel zurück, das sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren liess. Bei 40—50 mm Druck gingen zwischen 220—230° wohl einige Tropfen über, jedoch trat zu gleicher Zeit Zersetzung ein unter vollständiger Verkohlung. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das erhaltene Oel in Petroläther gelöst, filtrirt und das Filtrat schnell im Vacuumexsiccator neben Paraffin verdunstet. Es wurden kleine gelbe Krystalle erhalten, welche die allgemeinen Thionylreactionen zeigten. Auch die Analyse ergab, dass eine Thionylverbindung entstanden war.

0,1845 g Substanz ergaben 9,4 cbcm Stickstoff beim Verbrennen mit Bleichromat bei 15° und 763 mm Druck.

0,2358 g gaben 0,2235 g $BaSO_4$.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}CO\,OC_2H_5\\O.CH_3\\N{:}SO\end{cases}$	5,81 % N 13,27 % S.	6,01 % N, 13,02 % S.

[1] Annal. d. Chem. 56, 316.

[2] Annal. d. Chem. 109, 25.

Der Thionyl-m-Amidoanissäureester bildet, aus niedrig siedendem Petroläther krystallisirt, kleine, gelbe Prismen. Mit Wasser zersetzt er sich erst beim Kochen in den freien Ester und Schwefeldioxyd. Mit Alkalien zersetzt sich die Verbindung in der gewohnten Weise unter Abscheidung des Amidoesters als Oel. Der Schmelzpunkt liegt bei 45 °.

Aus diesem Resultat geht hervor, dass Thyonylchlorid ganz normal einwirkt, wenn das Wasserstoff-Atom der Hydroxylgruppe im Molekül der Amidosalicylsäureester durch ein Alkyl ersetzt ist. Es verhalten sich demnach die Amidoanissäureester ganz analog dem Anisidin und Phenitidin.

Vorstehende Arbeit ist im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt worden.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die freundliche Unterstützung, welche er mir zu Theil werden liess, zu grösstem Danke verpflichtet.